



INVESTOR IN PEOPLE

Application No: GB 0228224.2
Claims searched: 1 to 12

Examiner: Matthew Clarke
Date of search: 24 March 2003

Patents Act 1977 : Search Report under Section 17

Documents considered to be relevant:

Category	Relevant to claims	Identity of document and passage or figure of particular relevance	
X	1-12	JP 2000191918 A	(DAINIPPON) see WPI Abstract Accession No.2000-604379 [58] and PAJ Abstract
X	1-12	JP 2000136270 A	(DAINIPPON) see WPI Abstract Accession No.2000-394411 [34]
X	1-12	JP 110322841 A	(OTSUKA CHEMICAL) see WPI Abstract Accession No.1999-520615 [44]

Categories:

X Document indicating lack of novelty or inventive step	A Document indicating technological background and/or state of the art.
Y Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.	P Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.
& Member of the same parent family	E Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.

Field of Search:

Search of GB, EP, WO, & US patent documents classified in the following areas of the UKC⁶:

C3K

Worldwide search of patent documents classified in the following areas of the IPC⁷ :

C08J, C08K, C08L

The following online and other databases have been used in the preparation of this search report :

WPI, EPODOC, PAJ

none

none

none

© EPODOC / EPO

PN - JP11322841 A 19991126

PD - 1999-11-26

PR - JP19980126409 19980508

OPD - 1998-05-08

TI - WEATHER RESISTANT POLYOLEFIN RESIN, ITS PRODUCTION, AND WEATHER RESISTANT RESIN COMPOSITION

IN - AKATA ATSUO; KONO KAZUHIRO; MORI KOJI; YAMAMOTO MINORU

PA - OTSUKA CHEMICAL CO LTD

IC - C08F8/30 ; C08L23/00 ; C08L23/36 ; C09K3/00

© WPI / DERWENT

TI - Weather-resistant polyolefin resin used as film for agriculture or foodstuffs etc. - comprises carboxy group-containing modified polyolefin resin coupled with ultraviolet absorber

PR - JP19980126409 19980508

PN - JP11322841 A 19991126 DW 200007 C08F8/30 012pp

- JP2951639B1 B1 19990920 DW 199944 C08F8/14 012pp

PA - (SAKB) OTSUKA KAGAKU YAKUHIN KK

- (SAKB) OTSUKA KAGAKU KK

IC - C08F8/14 ;C08F8/30 ;C08L23/00 ;C08L23/36 ;C09K3/00

AB - JP2951639 NOVELTY - Carboxy group-containing modified polyolefin is coupled with ultraviolet absorber(s) selected from benzotriazole, bis benzotriazole and triazine, via ester bonding.

- DETAILED DESCRIPTION - Carboxy group-containing modified polyolefin is mixed and coupled with ultraviolet absorber(s) chosen from (1) benzotriazole of formula (I) (where R 1 = hydrogen, 1-4C alkyl, aryl, 1-4C alkoxy or halogen; R 2 = hydrogen, methyl, 4-8C tertiary alkyl, 1-4C alkoxy or halogen; and R3 = hydroxy 1-12C alkyl; (2) bis benzotriazoles of formula (II) (where A = 1-6C alkylene, -C(CH 3)2-, -C(C 2H 5)(CH 3)-, -O-, -NH-, -S-, -SO 2- or -SO-; R4 and R5 = hydroxy or hydroxy 1-12C alkyl; R6 and R7 = hydrogen, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy or halogen; and (3) triazine group compounds of formula (III) (where R 8 and R9 = hydrogen, hydroxy, 1-4C alkyl, aryl, 1-4C alkoxy or halogen; and R10 = hydroxy, hydroxy 1-12C alkyl or hydroxy 1-12C alkoxy).

- INDEPENDENT CLAIMS are also included (i) polyolefin resin manufacture; and (ii) a weather-resistant resin composition.

- USE - For plastic products such as film for agriculture, green house, industrial foodstuff wrappings, cover sheets, protection pipes and coating fence.

- ADVANTAGE - The resin composition has excellent mechanical property, antiwear quality and weather-resistance. Since the resin is fixed, ultraviolet rays are completely absorbed and the weather-resistance is effective for a longer period of time.

- (Dwg. 0/0)

OPD - 1998-05-08

AN - 1999-520615 [44]

© PAJ / JPO

PN - JP11322841 A 19991126

PD - 1999-11-26

AP - JP19980126409 19980508

IN - KONO KAZUHIRO; YAMAMOTO MINORU; MORI KOJI; AKATA ATSUO

PA - OTSUKA CHEM CO LTD

TI - WEATHER RESISTANT POLYOLEFIN RESIN, ITS PRODUCTION, AND WEATHER RESISTANT RESIN COMPOSITION

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyolefin resin causing no volatilization nor bleeding-out of

none

none

none

none

none

none

an ultraviolet absorber from a resin molding product, and exhibiting excellent weatherability for a long period, and further to provide a production method of the polyolefin resin and to obtain a weather resistant resin composition.

- SOLUTION: This weather resistant polyolefin resin is obtained by immobilizing an ultraviolet absorber of at least one kind having a hydroxy group or a hydroxyalkyl group, and selected from a groups of (A) a benzotriazol-based ultraviolet absorber, (B) a bisbenzotriazole-based ultraviolet absorber and (C) a triazine-based ultraviolet absorber on a modified polyolefin containing a carboxy group through an ester bond. The resin composition is obtained by allowing the polyolefin resin to be included in a base resin.

SI - C09K3/00

I - C08F8/30 ;C08L23/00 ;C08L23/36

none

none

none

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the weatherproof resin constituent which made the polyolefin resin which shows the weatherability which was excellent over the long period of time and its manufacture method, and the row contain this polyolefin resin to a base resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, are used on the outdoors where it is fabricated by various forms, such as a film, a sheet, and a pipe, for example, the weatherability of not only the interior of a room but many is called for as plastics, such as the film for agriculture, food or industrial use wrapping, a cover sheet, a water cutoff sheet, a protection pipe, and a covering fence.

[0003] However, since the above-mentioned polyolefine generally has the fault which is easy to deteriorate in ultraviolet rays, its weatherability is inadequate, and in producing the above plastics, especially the plastic of an outdoor type with many opportunities **(ed) by sunlight, in order to aim at an improvement of the weatherability of this product itself, the method of blending an ultraviolet ray absorbent with a polyolefine is adopted.

[0004] However, conventionally, since most well-known ultraviolet ray absorbents were low molecular weight compounds, it was holding the trouble of following many.

[0005] That is, although the above-mentioned ultraviolet ray absorbent is low-molecular therefore, its vapor pressure is high, it transpires, in case a fabricating operation is blended and carried out to a resin, and a work environment is polluted or it is known that problems, such as soiling metal mold, will arise. Moreover, the above-mentioned ultraviolet ray absorbent was an added type, the bleed out of it was carried out with time [in order to use it for a base resin, only mixing] from the front face of the once obtained mold goods or a paint film, or it flowed out with the water which contains rain, a detergent, etc. in an operating environment, and had a possibility that weatherability could not be given to a product for a long period of time.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the method of introducing an ultraviolet ray absorbent in a resin frame is directly advocated by JP,63-227575,A by adding the ultraviolet ray absorbent which has an unsaturation machine in a molecule at the time of the polymerization of a polyethylene resin. By the method of an indication in the above-mentioned official report, it is expected that resin mold goods without a possibility of starting evapotranspiration, a bleed out, etc. of this ultraviolet ray absorbent from a resin which is looked at by the conventional added type ultraviolet ray absorbent are obtained.

[0007] However, in order that the ultraviolet ray absorbent to add might bar the polymerization reaction concerned, the problem of the physical properties of the polymer obtained falling arose, and it was difficult in the general polyolefine polymerization reaction using a CHIGURANATTA (Ziegler-Natta) catalyst etc., to use this technique as a matter of fact.

[0008] Moreover, the method of making a polyolefine form into a direct graft the ultraviolet ray absorbent which has an unsaturation machine using a radical initiator or an electron ray is indicated by JP,7-11031,A. However, the method of an indication also has low conversion in this official

report, of cutting, bridge formation, etc. of the chain of a polyolefine take place to it, and there are problems, like physical properties keep under low.

[0009] Furthermore, the method of changing into a macromolecule type ultraviolet ray absorbent is indicated by JP,4-298505,A by making the benzophenone type ultraviolet ray absorbent which has a hydroxyl group react with an acid conversion polyolefine.

[0010] However, it cannot be satisfied [with a resin] of the above-mentioned benzophenone type ultraviolet ray absorbent that the synergistic effect with that the field of the absorption wavelength which can be covered compared with a benzotriazol system or a screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent is narrow, a hindered amine light stabiliser, etc. cannot be desired etc. making sufficient weatherability over a long period of time give.

[0011] this invention is made in order to solve the above-mentioned trouble, it does not have vaporization, a bleed out, etc. of the ultraviolet ray absorbent from resin mold goods, and is to provide with a polyolefine constituent the resin in which weatherability was excellent over the long period of time and its manufacture method, and a row.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The resin which this invention persons make fix the specific ultraviolet ray absorbent which has a hydroxyl group or a hydroxyalkyl machine by ester combination using a carboxyl group content denaturation polyolefine as a result of inquiring wholeheartedly that weatherproof polyolefin resin without a possibility of starting evapotranspiration, a bleed out, etc. of the ultraviolet ray absorbent from a resin should be developed, and is obtained finds out the fact that the weatherability which was excellent in the surprising thing over the long period of time is shown, and came to complete this invention.

[0013] That is, the weatherproof polyolefin resin of this invention is characterized by fixing the ultraviolet ray absorbent which was chosen from the group which becomes a carboxyl group content denaturation polyolefine from (A) benzotriazol system ultraviolet ray absorbent which has a hydroxyl group or a hydroxyalkyl machine, (B) screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and (C) triazine system ultraviolet ray absorbent and which is a kind at least through ester combination.

[0014] Since the ultraviolet ray absorbent is fixed by the denaturation polyolefine by ester combination, the weatherproof polyolefin resin of this invention has the feature as a macromolecule type ultraviolet ray absorbent which does not start evapotranspiration, a bleed out, etc. of this ultraviolet ray absorbent from a resin which is looked at by the conventional added type ultraviolet ray absorbent, and can give weatherability to a resin over a long period of time.

[0015] Moreover, since the above-mentioned weatherproof polyolefin resin shows various resins and the compatibility which was especially excellent to the polyolefine, it can obtain the resin constituent which was excellent in weatherability over a long period of time by blending the weatherproof polyolefin resin concerned with various resins, especially a native polyolefine.

[0016] Therefore, this invention can obtain the weatherproof resin constituent obtained by blending base resins, such as a native polyolefine, by making the aforementioned weatherproof polyolefin resin into a masterbatch.

[0017] Like weatherproof polyolefin resin, even if the above-mentioned resin constituent carries out molding processing at an elevated temperature, an ultraviolet ray absorbent cannot vaporize easily, and since it is hard to carry out the bleed out of the ultraviolet ray absorbent from the obtained molding body surface, it has advanced weatherability over a long period of time.

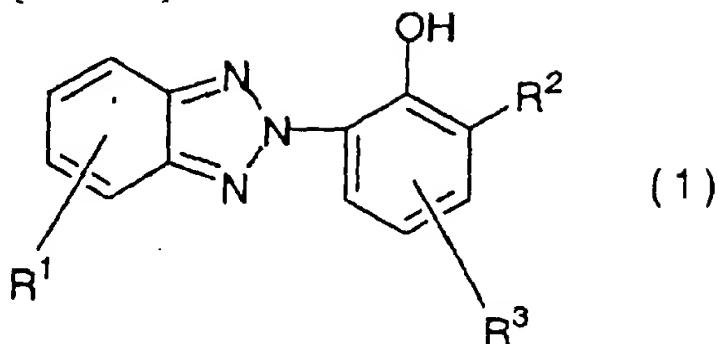
[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0019] As an ultraviolet ray absorbent which has the hydroxyl group or hydroxyalkyl machine used by this invention, although a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a SARISHI rate system ultraviolet ray absorbent, an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, a diphenyl cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent, a triazine system ultraviolet ray absorbent, etc. are raised, for example, the thing which was chosen from the group which consists of a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and a triazine system ultraviolet ray absorbent especially and which use a kind at least is desirable.

[0020] As a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent used by this invention, it is general formula

(1): [0021]
[Formula 1]



R1 shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom among [formula. R2 A hydrogen atom, a methyl group, the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-8, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown. R3 A hydroxyl group or the shape of a straight chain, and the hydroxyalkyl machine of the branched-chain carbon numbers 1-12 are shown.] It comes out and the compound expressed is raised.

[0022] The above-mentioned general formula (1) It is as follows when each basis shown is explained concretely.

[0023] As an alkyl group of carbon numbers 1-4, alkyl groups, such as a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, an isobutyl, and t-butyl, are raised, for example.

[0024] As an alkoxy group of carbon numbers 1-4, alkoxy groups, such as methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, butoxy one, and t-butoxy, are raised, for example.

[0025] As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, an iodine atom, etc. are raised, for example.

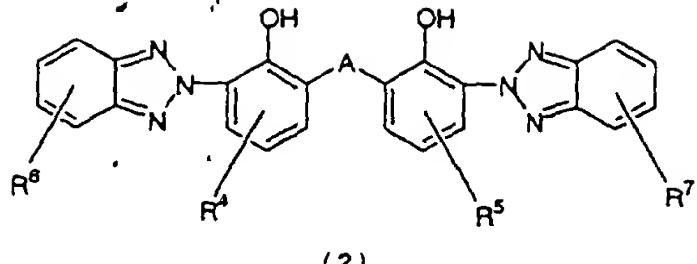
[0026] As the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-8, the 3rd class alkyl groups, such as t-butyl, neopentyl, 2, and 2-dimethyl heptyl, 2, and 2-dimethyl hexyl, are raised, for example.

[0027] The phenyl which has had the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, the halogen atom, etc. on a phenyl ring as an aryl group, a naphthyl group, etc. are raised.

[0028] As the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl machine of carbon numbers 1-12 For example, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 2, 3-dihydroxy propyl, 4-hydroxy butyl, 1, and 1-dimethyl-2-hydroxyethyl, 5, 5, 4-trihydroxy pentyl, a 5-hydroxy pentyl, a 6-hydroxy hexyl, A 1-hydroxy isopropyl, 2-methyl-3-hydroxypropyl, The shape of a straight chain and the branched-chain alkyl group of the carbon 1-12 which has 1-3 hydroxyl groups, such as a 7-hydroxy heptyl, a 8-hydroxy octyl, a 9-hydroxy nonyl, & 10-hydroxy desyl, a 11-hydroxy undecyl, and a 12-hydroxy dodecyl, is raised.

[0029] General formula (1) When the ultraviolet ray absorbent shown is explained concretely, 2-[2'-hydroxy-5'-(hydroxymethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'- hydroxy-5'-(hydroxyethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'- hydroxy-5'-(hydroxypropyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '- methyl -5'-(hydroxymethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '- methyl -5'-(hydroxyethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '- methyl -5'-(hydroxypropyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '-t-butyl -5'-(hydroxymethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '-t-butyl -5'-(hydroxyethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '-t-octyl -5'-(hydroxymethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, A 2-[2'-hydroxy-3 '-t-octyl -5'-(hydroxyethyl) phenyl]-2H-benzotriazol, Compounds, such as a 2-[2'-hydroxy-3 '-t-butyl -5'-(hydroxyethyl) phenyl]-5-chloro-2H-benzotriazol, can be illustrated.

[0030] As the screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent used by this invention, i.e., a screw (hydroxyalkyl-6-benzo thoria ZORIRU phenol) compound, it is general formula (2): [0031]
[Formula 2]



Among [formula, A is coupled directly or shows alkylene machine [of carbon numbers 1-6], and basis:-C(CH₃)₂-, basis:-C(C₂H₅)(CH₃)-, basis:-O- or basis:-NH-, basis:-S-, basis:-SO₂-, or basis:-SO-. R₄ and R₅ is the same -- or it differs and the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl machine of a hydroxyl group or carbon numbers 1-12 is shown R₆ And R₇ the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown] It comes out and what is expressed is raised.

[0032] The above-mentioned general formula (2) It is as follows when each basis shown is explained concretely.

[0033] As an alkylene machine of carbon numbers 1-6, alkylene machines, such as methylene, ethylene, trimethylene, 2-methyl trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene, 1-methyl trimethylene, a methyl methylene, an ethyl methylene, tetramethylen, pentamethylen, and a hexamethylene, are raised, for example.

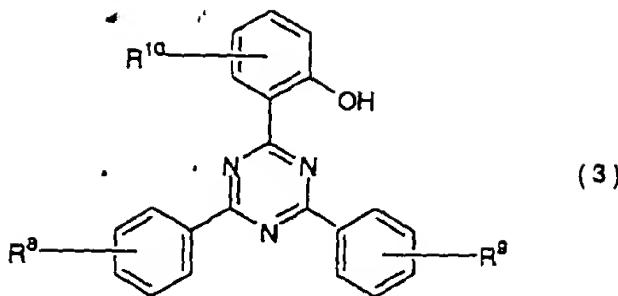
[0034] The same basis as **** is raised as the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, a branched-chain hydroxyalkyl machine, the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, a halogen atom, and an aryl group.

[0035] General formula (2) When the ultraviolet ray absorbent shown is explained concretely, 2 and 2'-methylene screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-2 and 4-dihydroxybenzene], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(hydroxymethyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol], A 2 and 2'-methylene screw [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol], 3 and 3-{2 and 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]} propane, 2 and 2-{2 and 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]} butane, 2 and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] ether, 2 and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] amine, 2 and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfide, 2 and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfoxide, 2 and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfone etc. is raised.

[0036] As a triazine system ultraviolet ray absorbent used by this invention, it is general formula (3):.

[0037]

[Formula 3]



the inside of [formula, R8, and R9 are the same -- or it differs and a hydrogen atom, a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown R10 shows a hydroxyl group, the shape of a straight chain, the hydroxy alkoxy group of the branched-chain carbon numbers 1-12, a straight chain, or the hydroxyalkyl machine of the branched-chain carbon numbers 1-12.] It comes out and the compound expressed is raised.

[0038] The above-mentioned general formula (3) It is as follows when each basis shown is explained concretely.

[0039] The same basis as **** is raised as the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, a halogen atom, the shape of a straight chain, and a hydroxyalkyl machine of the branched-chain carbon numbers 1-12.

[0040] As the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxy alkoxy group of carbon numbers 1-12 For example, a hydroxy methoxy, 2-hydroxy ethyloxy, 3-hydroxy propyloxy, 2-hydroxy propyloxy, 2, 3-dihydroxy propyloxy, 4-hydroxy butyloxy, 5-hydroxypentyloxy, 3 and 4, 5-trihydroxy pentyloxy, 6-hydroxy hexyloxy one, 1-hydroxy isopropyloxy, 2-methyl-3-hydroxy propyloxy, 7-hydroxy heptyloxy, 8-hydroxy octyloxy, 9-hydroxy nonyloxy, 10-hydroxy decyloxy, The shape of a straight chain and the branched-chain alkoxy group of carbon 1-12 which has 1-3 hydroxyl groups, such as 11-hydroxy undecyloxy and 12-hydroxide decyloxy, is raised.

[0041] General formula (3) When the ultraviolet ray absorbent shown is explained concretely, they are 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, and 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine. 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2-methoxyphenyl)-s-triazine, 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (4-methoxyphenyl)-s-triazine, 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethoxy phenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hydroxy methylphenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2 hydroxy-4-hydroxy methylphenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2 hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxy ethyloxy) phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2 hydroxy-4-(2-hydroxy ethyloxy) phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxypropyl) phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(3-hydroxypropyl) phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(3-hydroxypropyl) phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, 2-(2 hydroxy-4-(4-HIDOROKISHIBURUOKISHI) phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxyphenyl)-s-triazine, 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hydroxy methylphenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxy ethyloxy) phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(3-hydroxypropyl) phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxypropyl) phenyl)-4, 6-screw (2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-(3-hydroxypropyl) phenyl)-4 and 6-screw

(2-hydroxy-4-dimethylphenyl)-s-triazine etc. is raised.

[0042] The carboxyl group content denaturation polyolefine used by this invention makes it indispensable requirements to have at least one carboxyl group in a molecule, and means a copolymer with an olefin, alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or its derivative.

[0043] In addition, as the above-mentioned carboxyl group, you may be in which state of a monocarboxylic acid, a dicarboxylic acid, its ester derivative, or its anhydride.

[0044] The above-mentioned carboxyl group content denaturation polyolefine can be obtained by an olefin, alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid or the method of copolymerizing the derivative, the method of carrying out the graft copolymerization of alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or its derivative to a polyolefine, the method of carrying out block copolymerization of alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or its derivative to a polyolefine, etc.

[0045] Moreover, in this invention, you may come to hand and use commercial alpha and beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid derivative denaturation polyolefine.

[0046] As an olefin, the monomer which contains the so-called alpha olefins, such as ethylene, a propylene, 1-butene, 1-hexene, a 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-pentene, and 1-octene, for example is raised.

[0047] Moreover, as alpha and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid or its derivative, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic acid, boletic acid, a maser contest acid, a citraconic acid, low-grade alkyl ester, a maleic anhydride of these compounds, etc. are raised, for example.

[0048] In this invention, the operating rate with olefin [which is used for copolymerization of a carboxyl group content denaturation polyolefine], alpha, and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid etc. Although it differs by the case where the weatherproof polyolefin resin reacted and obtained in a denaturation olefin and an ultraviolet ray absorbent is used independently, and the case where this weatherproof polyolefin resin is used as a masterbatch Usually, it is good to the olefin 100 weight section a 0.01 - 100 weight section grade and that it is 0.1 - 70 weight section grade preferably in alpha and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid.

[0049] The weatherproof polyolefin resin of this invention can be easily obtained by giving the ultraviolet ray absorbent and denaturation polyolefine of the specification which has a hydroxyl group or a hydroxyalkyl machine to esterification or an ester exchange reaction. Although it is also good in that case to mix both under melting conditions, you may use a solvent, a catalyst, etc. suitably if needed.

[0050] As the above-mentioned solvent, halogenated hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as a hexane and a heptane, benzene, toluene, and a xylene, a dichloromethane, chloroform, 1, 2-dichloroethane, 1, 1 and 2, and 2-tetrachloroethane, are raised, for example. These may use the mixed solvent which used independently or was combined two or more kinds according to the purpose.

[0051] Moreover, although especially the amount of the solvent used is not restricted and can be suitably selected according to the ease of churning, reaction temperature, and the solubility of a substrate, ****'s for the 50 - 500 weight sections is desirable to the substrate whole quantity.

[0052] Although it will not be limited as a catalyst especially if usually used for an ester exchange reaction, it is desirable to use acid compounds, such as a sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, and a molybdic acid. These are used independently, or according to the purpose, two or more kinds can use them, mixing. Moreover, although especially the amount of the catalyst used is not limited, ****'s for 0.01 - 10 weight sections is desirable to the substrate whole quantity.

[0053] Moreover, it will be (i) if mixture under above-mentioned melting conditions is performed in this invention using an extruding press machine or a kneading machine. Direct mold goods can be manufactured by installing the mold of the (ii) product which can mass-produce weatherproof polyolefin resin in this extruding press machine etc. (iii) Since a solvent is not used, it has an advantage [pollute / manufacture environment].

[0054] What is necessary is to face obtaining the weatherproof polyolefin resin of this invention, and just to make the loadings of an ultraviolet ray absorbent into 0.01 - 70 weight section grade to the denaturation polyolefine 100 weight section.

[0055] however, when using the above-mentioned weatherproof polyolefin resin independently as a molding material, 1-30 weight section combination of the ultraviolet ray absorbent is preferably carried out to the denaturation polyolefine 100 weight section at the well which aims at much more manifestation of the ultraviolet-absorption effect, and further prevention of a physical-properties fall [0056] moreover, when masterbatch-ing the above-mentioned weatherproof polyolefin resin and using it as a resin additive etc., the ultraviolet-absorption effect is made to discover further too, or 5-50 weight section combination of the ultraviolet ray absorbent is preferably carried out to the denaturation polyolefine 100 weight section at the well which prevents a physical-properties fall and poor appearance further

[0057] Since the ultraviolet ray absorbent is fixed by the denaturation polyolefine by ester combination, the weatherproof polyolefin resin of this invention obtained by the above-mentioned reaction is not the added type ultraviolet ray absorbent only mixed with the conventional base resin, and has the side as a macromolecule type ultraviolet ray absorbent.

[0058] Therefore, since it is hard to carry out a bleed out from the molding body surface which carries out molding processing of the above-mentioned weatherproof polyolefin resin at an elevated temperature and which an ultraviolet ray absorbent could not vaporize easily and was obtained even if faced, it has advanced weatherability over a long period of time.

[0059] Moreover, since the above-mentioned weatherproof polyolefin resin shows various well-known resins and the compatibility which was especially excellent to the native polyolefine, it can obtain the resin constituent which was excellent in weatherability over the long period of time by blending resins, such as a native polyolefine, for this weatherproof polyolefin resin as a base resin.

[0060] Well-known various resins can be used as a resin used in the resin constituent of this invention.

[0061] As the above-mentioned native polyolefine, other acrylic copolymers and these constituents with a vinyl copolymer with a copolymer, vinyl acetate, etc., a methyl methacrylate, etc. with an alpha olefin, such as polyethylene, polypropylene or they and 1-butene, 1-hexene, a 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-pentene, and 1-octene, are raised, for example.

[0062] As for the blending ratio of coal used in case the weatherproof polyolefin resin of this invention is blended to base resins, such as a native polyolefine, it is good a 1 - 100 weight section grade and that weatherproof polyolefin resin is in the range of 5 - 70 weight section preferably to the native polyolefine 100 weight section.

[0063] When the loadings of weatherproof polyolefin resin are less than the above-mentioned range, there is a possibility that the weatherability expected by this invention may not be obtained. On the contrary, compatibility with the native polyolefine which will be blended if it exceeds the above-mentioned range becomes inadequate, and there is a possibility of causing poor appearance, a physical-properties fall, etc. Moreover, it is not economical even if it blends more than required. The weatherproof resin constituent of this invention mixes weatherproof polyolefin resin and base resins, such as a native polyolefine, by the suitable well-known method, for example, a V type blender, the Henschel mixer, etc., and the usual kneading equipments, such as an extruder, a Banbury mixer, and a kneader, can distribute uniformly, and it can obtain them. You may blend simultaneously well-known additives, such as the peroxide decomposition agent in that case, for example, a resin stabilizer, an anti-oxidant, a light stabilizer, a copper inhibitor, a grindability improvement agent, an antistatic agent, a flame retarder, a slipping agent, and a pigment.

[0064] The weatherproof polyolefin resin and the weatherproof resin constituent of this invention can be used for the plastic of the outdoor-type way where it is easily formed in various formation articles, such as a film, a sheet, and a pipe, by the known method, for example, much weatherability, such as the film for agriculture, food or industrial use wrapping, a cover sheet, a water cutoff sheet, a protection pipe, and a covering fence, is called for.

[0065] [Example] An example is raised to below and this invention is more concretely explained to it. 10g (2'- hydroxy-5'-(hydroxyethyl) phenyl-2H-benzotriazol) of benzotriazol system ultraviolet ray absorbents and 1g of sulfuric acids which have a hydroxyalkyl machine were added to example 1 denaturation polyolefine (tradename : diamond KARUNA PAR 124, Mitsubishi Chemical make) 100g, and it agitated at 130 degrees C under reduced pressure for 7 hours. The obtained rough

product was dissolved in chloroform and the unreacted ultraviolet ray absorbent monomer was completely removed by passing and refining the so-called reprecipitating method which trickles the chloroform solution into a methanol.

[0066] Thus, 106g weatherproof polyolefin resin was obtained as light yellow white powder by drying the obtained product under reduced pressure.

[0067] It checked that the weatherproof polyolefin resin which dissolved the weatherproof polyolefin resin obtained the account of a top in chloroform, and was obtained from the value of the absorbance in 345nm and the result of elemental analysis using the spectrophotometer for ultraviolet and visible region carried out 8.2 weight sections fixation of the ultraviolet ray absorbent into a molecule.

[0068] Next, after adding 10g of obtained weatherproof polyolefin resin to polypropylene 100g of stabilizer non-** and performing dryblend, the extruder performed melting kneading and the extrusion pellet of a weatherproof polyolefine was obtained.

[0069] This pellet was used as the sheet of 300-micrometer ** on condition that 190 degrees C and 150 atmospheric pressure using the hydraulic press.

10g (2'- hydroxy-5'-(hydroxyethyl) phenyl-2H-benzotriazol) of benzotriazol system ultraviolet ray absorbents and 1g of p-toluenesulfonic acid which has a hydroxyalkyl machine were added to example 2 denaturation polyolefine (tradename : high wax 1105A, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) 100g, and it agitated at 160 degrees C under reduced pressure for 7 hours. The obtained rough weatherability polyolefin resin was refined by the same method as an example 1, and obtained 105g weatherproof polyolefin resin as light yellow white powder.

[0070] Moreover, it checked that the obtained weatherproof polyolefin resin carried out 8.1 weight sections fixation of the ultraviolet ray absorbent into a molecule by performing the same measurement as an example 1.

[0071] Next, 10g of obtained weatherproof polyolefin resin is added to polypropylene 100g of stabilizer non-**, an extrusion pellet is obtained on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was obtained.

10g (2 and 2'-methylene screw [the 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol]) of screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbents and 1g of p-toluenesulfonic acid which has a hydroxyalkyl machine were added to example 3 denaturation polyolefine (tradename : high wax 1105A, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) 100g, and it agitated at 160 degrees C under reduced pressure for 7 hours.

[0072] The obtained rough weatherability polyolefin resin was refined by the same method as an example 1, and 107g weatherproof polyolefin resin was obtained as light yellow white powder. Moreover, by performing the same measurement as an example 1, it checked that the obtained weatherproof polyolefin resin carried out 8.2 weight sections fixation of the ultraviolet ray absorbent into a molecule.

[0073] Next, 10g of obtained weatherproof polyolefin resin is added to polypropylene 100g of stabilizer non-**, an extrusion pellet is obtained on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was obtained.

[0074] In addition, the used screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent was compounded according to the method of an indication to JP,9-316060,A.

10g (2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine) of triazine system ultraviolet ray absorbents and 1g of p-toluenesulfonic acid which has a hydroxyalkyl machine were added to example 4 denaturation polyolefine (tradename : high wax 1105A, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) 100g, and it agitated at 160 degrees C under reduced pressure for 7 hours. The obtained rough weatherability polyolefin resin was refined by the same method as an example 1, and 101g weatherproof polyolefin resin was obtained as light yellow white powder.

[0075] Moreover, by performing the same measurement as an example 1, it checked that the obtained weatherproof polyolefin resin carried out 8.0 weight sections fixation of the ultraviolet ray absorbent into a molecule.

[0076] Next, 10g of obtained weatherproof polyolefin resin is added to polypropylene 100g of stabilizer non-**, an extrusion pellet is obtained on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was obtained.

[0077] In addition, the used triazine system ultraviolet ray absorbent was compounded according to

the method of an indication to JP,9-323980,A.

The 2'- hydroxy-5'-(hydroxyethyl) phenyl-2H-benzotriazol 1 weight section and the thing which carried out dryblend as a catalyst by the blending ratio of coal of the p-toluenesulfonic-acid 0.001 weight section are supplied to an extruding press machine, to the example 5 denaturation polyolefine (tradename : high wax 1105A, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) 100 weight section, under reduced pressure, it heats at 190 degrees C and melting kneading is performed, and extrusion molding is carried out after carrying out an esterification reaction for about 3 minutes. 300 micrometers in thickness The polyolefin resin film was obtained. When conversion was measured for this using GPC, it was about 83%. Moreover, when the content of the above-mentioned benzotriazol system ultraviolet ray absorbent was computed by the same method as an example 1, it checked that it was 0.82 % of the weight.

An extrusion pellet is obtained for the polypropylene of stabilizer non-** used in example of comparison 1 example 1 on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was produced.

An extrusion pellet is obtained on the conditions same after the amount of ultraviolet ray absorbents in the sheet obtained in the examples 1 and 2 and the amount of said adding 1.0g (tradename : Tinuvin P, the product made from Ciba-Geigy) of benzotriazol system ultraviolet ray absorbents to polypropylene 100g of stabilizer non-** used in example of comparison 2 example 1 and performing dryblend as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was produced.

To the example of comparison 3 denaturation polyolefine (tradename : diamond KARUNA PAR 124, Mitsubishi Chemical make) 100 weight section, the 2-hydroxy-4-(beta-hydroxy ethoxy) benzophenone 10 weight section and the sulfuric-acid 1 weight section were added, and it agitated at 130 degrees C under reduced pressure for 7 hours.

[0078] When the unreacted ultraviolet ray absorbent was measured with the gas chromatography and having been asked for the conversion of the obtained weatherproof polyolefin resin, it checked that 92.2% was fixed by the denaturation polyolefine by ester combination.

[0079] 10 weight sections addition is carried out to the polypropylene 100 weight section of stabilizer content by making the obtained weatherproof polyolefin resin into a masterbatch, an extrusion pellet is obtained on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was obtained.

The 2-hydroxy-4-(beta-hydroxy ethoxy) benzophenone 10 weight section and the p-toluenesulfonic-acid 1 weight section which have a hydroxyalkyl machine were added to the example of comparison 4 denaturation polyolefine (tradename : high wax 1105A, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make) 100 weight section, and it agitated at 160 degrees C under reduced pressure for 7 hours.

[0080] When the unreacted ultraviolet ray absorbent was measured with the gas chromatography and having been asked for the conversion of the obtained weatherproof polyolefin resin, it checked that 86.3% was fixed by the denaturation polyolefine by ester combination.

[0081] 10 weight sections addition is carried out to the polypropylene 100 weight section of stabilizer content by making the obtained weatherproof polyolefin resin into a masterbatch, an extrusion pellet is obtained on the same conditions as an example 1, and it is 300 micrometers like an example 1. The sheet of ** was obtained.

[0082] The following examination was performed about the sheet produced in the above-mentioned example and the example of comparison, and it evaluated about the physical properties.

(Weathering test) The weathering accelerated test of 1000 hours was performed for each above-mentioned sheet using the DEYU cycle sunshine weather meter (it is [WEL-SUN-DC, the product made from SUGA Testing machine, the black panel temperature of 63 degrees C, and] a rainfall for 18 minutes every 120 minutes), 60-degree glossiness on the front face of a sheet before and behind an examination was measured, and it asked for glossiness retention (%).

[0083] Moreover, the sheet before and behind an examination was covered over the autograph, and the elongation retention (%) at the time of making elongation before an examination (cm) into 100% was measured.

(Extractability-proof examination) The Soxhlet extraction was performed for each above-mentioned sheet as a solvent for 8 hours using the methanol, the ultraviolet-rays permeability in 350nm of each

sheet after extraction was measured, and it asked for the retention (%) of the ultraviolet ray absorbent before and behind an examination.

[0084] The above test result is shown in the following table 1.

[0085]

[Table 1]

	耐候試験		耐抽出性試験（紫外線透過率）		
	光沢度保持率	伸び保持率	試験前	試験後	保持率
実施例 1	63%	71%	0%	0.0%	100%
実施例 2	52%	65%	0%	0.1%	99.9%
実施例 3	53%	65%	0%	0.0%	100%
実施例 4	48%	59%	0%	0.1%	99.9%
実施例 5	60%	62%	0%	0.0%	100%
比較例 1	12%	17%	—	—	—
比較例 2	25%	29%	0%	68.6%	31.4%
比較例 3	20%	25%	0%	0.3%	99.7%
比較例 4	21%	27%	0%	0.3%	99.7%

While the sheet of an example has high gloss retention compared with the sheet of the example of comparison, elongation retention is also known by that it is good so that clearly from the result of Table 1.

[0086] Moreover, the sheet of an example has the good retention of the absorbent of the ultraviolet rays after a Soxhlet extraction compared with the sheet of the example of comparison, and the ultraviolet ray absorbent in a sheet absorbs ultraviolet rays, and it shows low permeability.

[0087]

[Effect of the Invention] Since the ultraviolet ray absorbent which was chosen from the group which consists of (A) benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a (B) screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and a (C) triazine system ultraviolet ray absorbent and which is a kind at least fixes the weatherproof polyolefin resin of this invention through ester combination in the denaturation polyolefine by the predetermined substituent which this ultraviolet ray absorbent and a denaturation polyolefine have. It has an effect as a macromolecule type ultraviolet ray absorbent without fear, like the aforementioned specific ultraviolet ray absorbent carries out a bleed out from a resin front face.

[0088] Moreover, since the compatibility to a base resin, especially a polyolefine is very high, if the above-mentioned weatherproof polyolefin resin makes base resins, such as a polyolefine, contain this, the resin constituent excellent in appearance, machine physical properties, and weatherability will be obtained.

[0089] Therefore, this resin and a resin constituent are expectable as a mold-goods material which has the weatherability stabilized for a long period of time [conventional] not obtained from the resin mold goods of the ultraviolet ray absorbent content only added to the base resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Weatherproof polyolefin resin characterized by fixing the ultraviolet ray absorbent which was chosen from the group which becomes a carboxyl group content denaturation polyolefine from (A) benzotriazol system ultraviolet ray absorbent which has a hydroxyl group or a hydroxyalkyl machine, (B) screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and (C) triazine system ultraviolet ray absorbent, and which is a kind at least through ester combination.

[Claim 2] The manufacture method of the weatherproof polyolefin resin characterized by fixing the aforementioned ultraviolet ray absorbent in a carboxyl group content denaturation polyolefine melting and by kneading through ester combination for the ultraviolet ray absorbent which was chosen from the group which serves as a carboxyl group content denaturation polyolefine from (A) benzotriazol system ultraviolet ray absorbent which has a hydroxyl group or a hydroxyalkyl machine, (B) screw benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and (C) triazine system ultraviolet ray absorbent, and which is a kind at least.

[Claim 3] The weatherproof resin resin constituent characterized by making a base resin contain weatherproof polyolefin resin according to claim 1.

[Claim 4] The weatherproof resin constituent according to claim 3 whose aforementioned base resin is a polyolefine.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322841

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) IntCl.^{*}
C 08 F 8/30
C 08 L 23/00
23/36
// C 09 K 3/00 104

識別記号

F I
C 08 F 8/30
C 08 L 23/00
23/36
C 09 K 3/00 104 C

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-126409

(22) 出願日 平成10年(1998)5月8日

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 河野 和浩

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 山本 実

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 森 浩司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性ポリオレフィン樹脂およびその製造方法、ならびに耐候性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】樹脂成形品からの紫外線吸収剤の揮散やブリードアウト等がなく、長期にわたり優れた耐候性を示すポリオレフィン樹脂およびその製造方法、ならびに耐候性樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化した耐候性ポリオレフィン樹脂。該ポリオレフィン樹脂をベース樹脂に含有させた樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化したことと特徴とする耐候性ポリオレフィン樹脂。

【請求項2】カルボキシル基含有変性ポリオレフィンと、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤とを、溶融、混練することにより、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、前記紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化することと特徴とする耐候性ポリオレフィン樹脂の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の耐候性ポリオレフィン樹脂を、ベース樹脂に含有させたことを特徴とする耐候性樹脂樹脂組成物。

【請求項4】前記ベース樹脂が、ポリオレフィンである請求項3記載の耐候性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長期にわたって優れた耐候性を示すポリオレフィン樹脂およびその製造方法、ならびに該ポリオレフィン樹脂をベース樹脂に含有させた耐候性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンは、フィルム、シート、パイプ等の各種形態に成形され、たとえば農業用フィルム、食品あるいは工業用包装材料、カバーシート、止水シート、保護パイプ、被覆フェンス等のプラスチック製品として、室内のみならず、多くの耐候性が求められる屋外にて利用されている。

【0003】ところが、上記ポリオレフィンは一般に、紫外線で劣化しやすい欠点を有するため耐候性が不十分であり、上述のようなプラスチック製品、特に太陽光に曝される機会が多い屋外用のプラスチック製品を作製する場合には、該製品自体の耐候性の改善を図るために、ポリオレフィンに紫外線吸収剤を配合する方法が採用されている。

【0004】しかしながら、従来公知の紫外線吸収剤のほとんどは低分子化合物であるため、下記のような多くの問題点を抱えていた。

【0005】すなわち、上記紫外線吸収剤は、低分子であるが故に蒸気圧が高く、樹脂にブレンドして成形加工する際に蒸散して作業環境を汚染したり、金型を汚す等の問題が生じることが知られている。また、上記紫外線

吸収剤は添加型であり、ベース樹脂と単に混ぜ合わせて使用するため、一旦得られた成形品や塗膜の表面から経時にブリードアウトしたり、使用環境において雨や洗剤などを含む水等により流出したりして、長期間、製品に耐候性を付与することができないおそれがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、特開昭63-227575号公報には、分子内に不飽和基を有する紫外線吸収剤をポリエチレン樹脂の重合時に添加することによって直接、樹脂骨格内に紫外線吸収剤を導入する方法が提唱されている。上記公報に開示の方法では、従来の添加型紫外線吸収剤に見られるような、樹脂からの該紫外線吸収剤の蒸散やブリードアウト等を起こすおそれがない樹脂成形品が得られるものと期待される。

【0007】しかしながら、チグランナッタ(Ziegler-Natta)触媒等を用いる一般的のポリオレフィン重合反応では、添加する紫外線吸収剤が当該重合反応を妨げるため、得られる重合体の物性が低下してしまう等の問題が生じて、事実上、この手法を用いることは困難であった。

【0008】また特開平7-11031号公報には、不飽和基を有する紫外線吸収剤をラジカル開始剤や電子線を用いてポリオレフィンに直接グラフト化させる方法が開示されている。しかしながら、この公報に開示の方法も反応率が低かったり、ポリオレフィンの分子鎖の切断や架橋などが起こり、物性が低下しまう等の問題がある。

【0009】さらに特開平4-298505号公報には、水酸基を有するベンゾフェノン型紫外線吸収剤を酸変成ポリオレフィンと反応させることにより高分子タイプの紫外線吸収剤へと変換する方法が開示されている。

【0010】しかしながら、上記ベンゾフェノン型紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系あるいはビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と比べてカバーできる吸収波長の領域が狭いこと、またヒンダードアミン系光安定剤等との相乗効果が望めないことなど、樹脂に長期にわたる十分な耐候性を付与させるには満足できるものではない。

【0011】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、樹脂成形品からの紫外線吸収剤の揮散やブリードアウト等がなく、長期にわたり耐候性が優れた樹脂およびその製造方法、ならびにポリオレフィン組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、樹脂からの紫外線吸収剤の蒸散やブリードアウト等を起こすおそれがない耐候性ポリオレフィン樹脂を開発すべく鋭意検討した結果、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する特定の紫外線吸収剤を、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンを用いてエステル結合によって固定化させて

得られる樹脂は、驚くべきことに長期にわたって優れた耐候性を示すという事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化したこととするものである。

【0014】本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、紫外線吸収剤が変性ポリオレフィンにエステル結合で固定化されているため、従来の添加型紫外線吸収剤に見られるような樹脂からの該紫外線吸収剤の蒸散やブリードアウト等を起こすことがなく、樹脂に長期耐候性を付与できる高分子型紫外線吸収剤としての特徴を有するものである。

【0015】また上記耐候性ポリオレフィン樹脂は、種々の樹脂、とりわけポリオレフィンに対して優れた相溶性を示すため、当該耐候性ポリオレフィン樹脂を、種々の樹脂、とくに未変性ポリオレフィンとブレンドすることにより、長期耐候性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0016】よって本発明は、前記の耐候性ポリオレフィン樹脂をマスターバッチとして、未変性ポリオレフィン等のベース樹脂をブレンドすることにより得られる耐候性樹脂組成物を得ることができる。

【0017】上記樹脂組成物は、耐候性ポリオレフィン樹脂と同様に、高温で成型加工しても紫外線吸収剤が揮散しにくく、かつ、得られた成型体表面から紫外線吸収剤がブリードアウトしにくいため、長期間にわたり高度な耐候性を有するものである。

【0018】

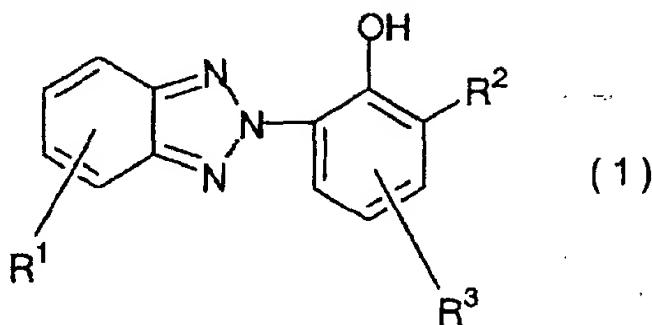
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0019】本発明で使用する水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤、ジフェニルシアノアクリレート系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤などがあげられるが、特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0020】本発明で使用されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、一般式(1):

【0021】

【化1】



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²は水素原子、メチル基、炭素数4～8の第3級アルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R³は水酸基または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。)で表される化合物があげられる。

【0022】上記一般式(1)に示される各基を具体的に説明すると以下の通りである。

【0023】炭素数1～4のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチルなどのアルキル基があげられる。

【0024】炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ等のアルコキシ基があげら

れる。

【0025】ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

【0026】炭素数4～8の第3級アルキル基としては、例えばt-ブチル、ネオペンチル、2,2-ジメチルヘプチル、2,2-ジメチルヘキシルなどの第3級アルキル基があげられる。

【0027】アリール基としては、フェニル環上に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子等を有することのあるフェニル、ナフチル基などがあげられる。

【0028】炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、5,5,4-トリヒドロキシペンチル、5-ヒドロキシペン

チル、6-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシイソブロビル、2-メチル-3-ヒドロキシプロビル、7-ヒドロキシヘプチル、8-ヒドロキシオクチル、9-ヒドロキシノニル、10-ヒドロキシデシル、11-ヒドロキシウンデシル、12-ヒドロキシドデシル等の水酸基を1～3個有する炭素1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基があげられる。

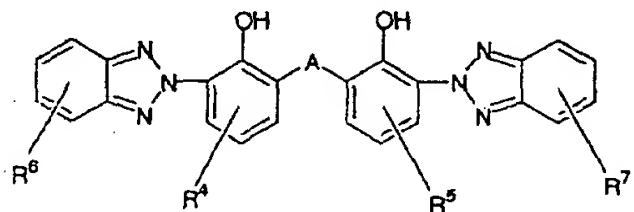
〔0029〕一般式(1)に示される紫外線吸収剤を具体的に説明すると、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-(ヒドロキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-(ヒドロキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-セチル-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、

(ヒドロキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-オクチル-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-(ヒドロキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-オクチル-5'-(ヒドロキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-オクチル-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-オクチル-5'-(ヒドロキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等の化合物が例示できる。

【0030】本発明で使用されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、すなわちビス(ヒドロキシアルキル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)化合物としては、一般式(2):

[0031]

〔化2〕



(2)

[式中、Aは直接結合するかあるいは炭素数1～6のアルキレン基、基： $-C(CH_3)_2-$ 、基： $-C(C_2H_5)(CH_3)-$ 、基： $-O-$ または基： $-NH-$ 、基： $-S-$ 、基： $-SO_2-$ または基： $-SO-$ を示す。 R^4 および R^5 は、同一または異なって水酸基または炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。 R^6 および R^7 は、同一または異なるて水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。]で表されるものがあげられる。

【0032】上記一般式(2)に示される各基を具体的に説明すると以下の通りである

【0033】炭素数1～6のアルキレン基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン、1-メチルトリメチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレンなどのアルキレン基があげられる。

【0034】炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、アリール

基としては、上述と同様な基があげられる。

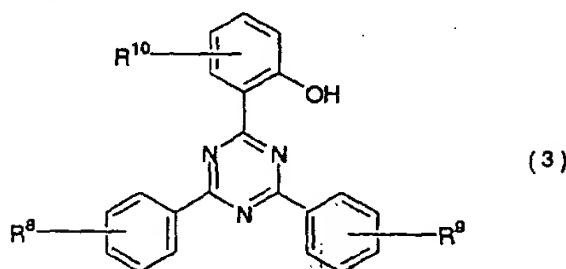
【0035】一般式(2)に示される紫外線吸収剤を具体的に説明すると、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2, 4-ジヒドロキシベンゼン]、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(ヒドロキシメチル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-プロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-プロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロビル)フェノール]、2, 2' -

メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-プロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-プロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]、3, 3-{2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]}プロパン、2, 2-(2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル])ブタン、2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]エーテル、2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]アミン、2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルフィド、2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルホキシド、2, 2'-ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルホン等があげられる。

【0036】本発明で使用されるトリアジン系紫外線吸収剤としては、一般式(3)：

[0037] -

[化3]



〔式中、R⁸ およびR⁹ は同一または異なって、水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R¹⁰は水酸基、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルコキシ基、または直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。〕

す。)で表される化合物があげられる。

【0038】上記一般式(3)に示される各基を具体的に説明すると以下の通りである。

〔0039〕炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基としては、上述と同様の基があげられる。

【0040】炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルコキシ基としては、例えばヒドロキシメトキシ、2-ヒドロキシエチルオキシ、3-ヒドロキシプロピルオキシ、2-ヒドロキシプロピルオキシ、2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ、4-ヒドロキシブチルオキシ、5-ヒドロキシベンチルオキシ、3, 4, 5-トリヒドロキシベンチルオキシ、6-ヒドロキシヘキシルオキシ、1-ヒドロキシイソプロピルオキシ、2-メチル-3-ヒドロキシプロピルオキシ、7-ヒドロキシヘプチルオキシ、8-ヒドロキシオクチルオキシ、9-ヒドロキシノニルオキシ、10-ヒドロキシデシルオキシ、11-ヒドロキシウンデシルオキシ、12-ヒドロキシドデシルオキシ等の水酸基を1～3個有する炭素1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルコキシ基があげられる。

【0041】一般式(3)に示される紫外線吸収剤を具体的に説明すると、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(4-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジ

ン、2-(2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシブチル)フェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシブチル)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチルオキシ)フェニル)-4,6-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチルオキシ)フェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)-4,6-ビス(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-4,6-ビス(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)-4,6-ビス(2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル)-4,6-ビス(2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル)-s-トリアジンなどがあげられる。

【0042】本発明で用いるカルボキシル基含有変性オリオレフィンは、分子内にカルボキシル基を少なくとも一つ有することを必須要件とし、オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、またはその誘導体との共重合体を意味するものである。

【0043】なお、上記カルボキシル基としては、モノカルボン酸またはジカルボン酸、あるいはそのエステル誘導体、もしくはその無水物のいずれの状態であってもかまわない。

【0044】上記カルボキシル基含有変性ポリオレフィンは、オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、またはその誘導体とを共重合する方法、ポリオレフィンに α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、またはその誘導体をグラフト共重合する方法、ポリオレフィンに α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、またはその誘導体をブロック共重合する方法などによって得ることができる。

【0045】また本発明では、市販の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体変性ポリオレフィンを入手して用いてよい。

【0046】オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン、1-オクテンなどのいわゆる α -オレフィンを含むモノマーがあげられる。

【0047】また、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、スマール酸、メザコン酸、シトラコン酸、またはこれら化合物の低級アルキルエステルや無水マレイイン酸などがあげられる。

【0048】本発明において、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンの共重合に使用されるオレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸等との使用割合は、変性オレフィンと紫外線吸収剤とを反応して得られる耐候性ポリオレフィン樹脂を単独で使用する場合と、この耐候性ポリオレフィン樹脂をマスター・バッチとして使用する場合とでは異なるが、通常オレフィン100重量部に対して α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を0.01~100重量部程度、好ましくは0.1~70重量部程度であるのがよい。

【0049】本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する特定の紫外線吸収剤と、変性ポリオレフィンとをエステル化あるいはエステル交換反応に付すことによって容易に得ができる。その際、両者を溶融条件下で混合するだけでもよいが、必要に応じて溶媒及び触媒等を適宜使用してもよい。

【0050】上記溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハログン化炭化水素類等があげられる。これらは単独で使用するか、もしくは目的に応じて2種類以上組み合わせた混合溶媒を使用してもよい。

【0051】また、溶媒の使用量は特に制限されるものではなく、搅拌の容易さ、反応温度、基質の溶解度に応じて適宜選定できるが、基質全量に対して50～500重量部用いるのが好ましい。

【0052】触媒としては、通常エステル交換反応に使用されるものであれば特に限定されないが、硫酸、p-トルエンスルホン酸、モリブデン酸等の酸性化合物を使用するのが好ましい。これらは単独で使用するか、もしくは目的に応じて2種類以上混合して使用することができる。また、触媒の使用量は特に限定されないが、基質全量に対して0.01～10重量部用いるのが好ましい。

【0053】また本発明では、上述の溶融条件の混合を、押出成形機または混練機等を用いて行えば、(i)耐候性ポリオレフィン樹脂の大量生産が可能である、(ii)製品の型を該押出成形機等に設置することによって直接成形品を製造することができる。(iii)溶媒を使用しないことから製造環境を汚染しない等の、利点を有するものである。

【0054】本発明の、耐候性ポリオレフィン樹脂を得るに際して紫外線吸収剤の配合量は、変性ポリオレフィン100重量部に対して0.01～70重量部程度とすればよい。

【0055】ただし、上記耐候性ポリオレフィン樹脂を、例えば成形材料として単独で使用する場合には、紫外線吸収効果のより一層の発現、および物性低下のさらなる防止を図るために、紫外線吸収剤は、好ましくは変性ポリオレフィン100重量部に対して1～30重量部配合される。

【0056】また、上記耐候性ポリオレフィン樹脂をマスター・バッチ化し、樹脂添加剤などとして使用する場合には、やはり紫外線吸収効果をより一層発現させたり、物性低下や外観不良をさらに防止するために、紫外線吸収剤は、好ましくは変性ポリオレフィン100重量部に対して5～50重量部配合される。

【0057】上述の反応により得られる本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、紫外線吸収剤が変性ポリオレフィンにエステル結合で固定化されているため、従来のベース樹脂と単に混合した添加型紫外線吸収剤ではなく、高分子型紫外線吸収剤としての側面を有するものである。

【0058】従って、上記耐候性ポリオレフィン樹脂を高温で成型加工する際にも、紫外線吸収剤が揮散していく、かつ、得られた成型体表面からブリードアウトしていくため長期にわたって高度な耐候性を有するものである。

【0059】また上記耐候性ポリオレフィン樹脂は、種々の公知樹脂、とりわけ未変性ポリオレフィンに対して優れた相溶性を示すため、かかる耐候性ポリオレフィン樹脂を未変性ポリオレフィン等の樹脂をベース樹脂とし

てブレンドすることにより、長期にわたって耐候性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0060】本発明の樹脂組成物において使用される樹脂としては、公知の種々の樹脂が使用できる。

【0061】上記未変性ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレンやポリプロピレン、あるいはそれらと1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなど他の α -オレフィンとの共重合体、酢酸ビニル等とのビニル共重合体、メタクリル酸メチル等とのアクリル系共重合体及びこれらの組成物があげられる。

【0062】本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂を未変性ポリオレフィン等のベース樹脂にブレンドする際に使用する配合割合は、未変性ポリオレフィン100重量部に対して耐候性ポリオレフィン樹脂が1～100重量部程度、好ましくは5～70重量部の範囲にあるのがよい。

【0063】耐候性ポリオレフィン樹脂の配合量が上記範囲を下回ると、本発明で期待する耐候性が得られないおそれがある。逆に、上記範囲を上回るとブレンドする未変性ポリオレフィンとの相溶性が不十分となり、外観不良や物性低下等を引き起こすおそれがある。また必要以上に配合しても経済的ではない。本発明の耐候性樹脂組成物は、耐候性ポリオレフィン樹脂と未変性ポリオレフィン等のベース樹脂とを公知の適当な方法、たとえばV型ブレンダー、ヘンシェルミキサーなどにより混合し、押出機、バンパリーミキサー、ニーダー等通常の混練装置により均一に分散して得ることができる。その際、例えば樹脂安定剤、過酸化物分解剤、抗酸化剤、光安定剤、銅害防止剤、粉碎性改良剤、帯電防止剤、難燃剤、スリップ剤、顔料等の公知の添加剤を同時に配合してもよい。

【0064】本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂および耐候性樹脂組成物は、既知の方法で容易にフィルム、シート、パイプ等の各種形成品に形成され、たとえば農業用フィルム、食品あるいは工業用包装材料、カバーシート、止水シート、保護パイプ、被覆フェンス等、多くの耐候性が求められる屋外用途のプラスチック製品に利用することができる。

【0065】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。

実施例1

変性ポリオレフィン（商品名：ダイヤカルナPAR124、三菱化学（株）製）100gに対し、ヒドロキシアルキル基を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

（2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル-2H-ベンゾトリアゾール）10gと硫酸1gとを加えて減圧下、130℃で7時間搅拌した。得られた粗生成物をクロロホルムに溶解し、そのクロロホルム溶

液をメタノール中に滴下する、いわゆる再沈法を経過して精製することにより、未反応の紫外線吸収剤モノマーを完全に除去した。

【0066】このようにして得た生成物を、減圧下で乾燥することにより106gの耐候性ポリオレフィン樹脂を淡黄白色粉末として得た。

【0067】上記得られた耐候性ポリオレフィン樹脂を、クロロホルムに溶解して紫外可視分光光度計を用いて345nmにおける吸光度の値、および元素分析の結果から、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂は分子内に紫外線吸収剤を8.2重量部固定化したものであることを確認した。

【0068】次に、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂を、安定剤不含のポリプロピレン100gに対し10g添加し、ドライブレンドを行った後、押出機で溶融混練を行い耐候性ポリオレフィンの押出ペレットを得た。

【0069】このペレットを油圧プレスを用いて190°C, 150気圧の条件で300μm厚のシートとした。

実施例2

変性ポリオレフィン（商品名：ハイワックス1105）A、三井石油化学工業（株）製100gに対し、ヒドロキシアルキル基を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル-2H-ベンゾトリアゾール）10gとp-トルエンスルホン酸1gとを加えて減圧下、160°Cで7時間攪拌した。得られた粗耐候性ポリオレフィン樹脂は、実施例1と同様の方法で精製し、105gの耐候性ポリオレフィン樹脂を淡黄白色粉末として得た。

【0070】また、実施例1と同様の測定を行うことにより、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂は分子内に紫外線吸収剤を8.1重量部固定化したものであることを確認した。

【0071】次に、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂を、安定剤不含のポリプロピレン100gに対し10g添加し、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを得た。

実施例3

変性ポリオレフィン（商品名：ハイワックス1105）A、三井石油化学工業（株）製100gに対し、ヒドロキシアルキル基を有するビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（2,2'-(メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール])10gとp-トルエンスルホン酸1gを加えて減圧下、160°Cで7時間攪拌した。

【0072】得られた粗耐候性ポリオレフィン樹脂を、実施例1と同様の方法で精製し、107gの耐候性ポリオレフィン樹脂を淡黄白色粉末として得た。また実施例1と同様の測定を行うことにより、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂は分子内に紫外線吸収剤を8.2重量部固定化したものであることを確認した。

【0073】次に、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂を、安定剤不含のポリプロピレン100gに対し10g添加し、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを得た。

【0074】なお、使用したビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、特開平9-316060号公報に開示の方法に従って合成した。

実施例4

変性ポリオレフィン（商品名：ハイワックス1105）A、三井石油化学工業（株）製100gに対し、ヒドロキシアルキル基を有するトリアジン系紫外線吸収剤（2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-s-トリアジン）10gとp-トルエンスルホン酸1gとを加えて減圧下、160°Cで7時間攪拌した。得られた粗耐候性ポリオレフィン樹脂を、実施例1と同様の方法で精製し、101gの耐候性ポリオレフィン樹脂を淡黄白色粉末として得た。

【0075】また実施例1と同様の測定を行うことにより、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂は分子内に紫外線吸収剤を8.0重量部固定化したものであることを確認した。

【0076】次に、得られた耐候性ポリオレフィン樹脂を、安定剤不含のポリプロピレン100gに対し10g添加し、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを得た。

【0077】なお、使用したトリアジン系紫外線吸収剤は、特開平9-323980号公報に開示の方法に従って合成した。

実施例5

変性ポリオレフィン（商品名：ハイワックス1105）A、三井石油化学工業（株）製100重量部に対し、2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシエチル)フェニル-2H-ベンゾトリアゾール1重量部、触媒としてp-トルエンスルホン酸0.001重量部の配合割合でドライブレンドしたものを、押出成形機に投入し、減圧下、190°Cで加熱して溶融混練を行い、約3分間エステル化反応させた後、押出成形することにより、厚さ300μmのポリオレフィン樹脂フィルムを得た。これをGPCを用いて反応率を測定したところ、約83%であった。また上記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の含量を、実施例1と同様の方法で算出したところ、0.82重量%であることを確認した。

比較例1

実施例1において用いた安定剤不含のポリプロピレンを、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを作製した。

比較例2

実施例1において用いた安定剤不含のポリプロピレン100gに対し、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（商品名：チヌビンP、チバガイギー（株）製）を実施例

1、2で得られたシート中の紫外線吸収剤量と同量の1.0g添加してドライブレンドを行った後、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを作製した。

比較例3

変性ポリオレフィン（商品名：ダイヤカルナPAR124、三菱化学（株）製）100重量部に対し、2-ヒドロキシ-4-（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゾフェノン10重量部と硫酸1重量部とを加えて減圧下、130°Cで7時間攪拌した。

【0078】得られた耐候性ポリオレフィン樹脂の反応率を、ガスクロマトグラフィーにより未反応の紫外線吸収剤を測定して求めたところ、92.2%がエステル結合により変性ポリオレフィンに固定化されていることを確認した。

【0079】得られた耐候性ポリオレフィン樹脂をマスター・バッチとして、安定剤含有のポリプロピレン100重量部に対し10重量部添加し、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを得た。

比較例4

変性ポリオレフィン（商品名：ハイワックス1105A、三井石油化学工業（株）製）100重量部に対し、ヒドロキシアルキル基を有する2-ヒドロキシ-4-（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゾフェノン10重量部とp-トルエンスルホン酸1重量部とを加えて減圧下、160°Cで7時間攪拌した。

【0080】得られた耐候性ポリオレフィン樹脂の反応

率を、ガスクロマトグラフィーにより未反応の紫外線吸収剤を測定して求めたところ、86.3%がエステル結合により変性ポリオレフィンに固定化されていることを確認した。

【0081】得られた耐候性ポリオレフィン樹脂をマスター・バッチとして、安定剤含有のポリプロピレン100重量部に対し10重量部添加し、実施例1と同様な条件で押出ペレットを得、実施例1と同様にして300μm厚のシートを得た。

【0082】上記実施例および比較例で作製したシートについて、下記の試験を行い、その物性について評価した。

（耐候性試験）上記各シートを、デューサイクルサンシャインウエザーメーター（WEL-SUN-DC、スガ試験機（株）製、ブラックパネル温度63°C、120分毎に18分間降雨）を用いて1000時間の耐候促進試験を行い、試験前後のシート表面の60°光沢度を測定し、光沢度保持率（%）を求めた。

【0083】また、試験前後のシートをオートグラフにかけ、試験前の伸び（cm）を100%とした場合の伸び保持率（%）を測定した。

（耐抽出性試験）上記各シートを、溶剤としてメタノールを使用して8時間ソックスレー抽出を行い、抽出後の各シートの350nmにおける紫外線透過率を測定し、試験前後の紫外線吸収剤の保持率（%）を求めた。

【0084】以上の試験結果を下記表1に示す。

【0085】

【表1】

	耐候試験		耐抽出性試験（紫外線透過率）		
	光沢度保持率	伸び保持率	試験前	試験後	保持率
実施例1	63%	71%	0%	0.0%	100%
実施例2	52%	65%	0%	0.1%	99.9%
実施例3	53%	65%	0%	0.0%	100%
実施例4	48%	59%	0%	0.1%	99.9%
実施例5	60%	62%	0%	0.0%	100%
比較例1	12%	17%	—	—	—
比較例2	25%	29%	0%	68.6%	31.4%
比較例3	20%	25%	0%	0.3%	99.7%
比較例4	21%	27%	0%	0.3%	99.7%

表1の結果から明らかなように、実施例のシートは、比較例のシートに比べて高い光沢保持率を有すると共に、伸び保持率も良好であることがわかる。

【0086】また、実施例のシートは、比較例のシートに比べてソックスレー抽出後の紫外線の吸収剤の保持率が良好であり、シート中の紫外線吸収剤が紫外線を吸収して低い透過率を示している。

【0087】

【発明の効果】本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)ビス

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤が、変性ポリオレフィンに、該紫外線吸収剤および変性ポリオレフィンが有する所定の置換基によってエステル結合を介して固定化しているため、樹脂表面から前記特定の紫外線吸収剤がブリードアウトする等のおそれがない高分子型の紫外線吸収剤として効果を有するものである。

【0088】また上記耐候性ポリオレフィン樹脂は、ベース樹脂、とくにポリオレフィンへの相溶性が極めて高

いので、これをポリオレフィン等のベース樹脂に含有させれば、外観、機械物性および耐候性に優れた樹脂組成物が得られる。

【0089】従って、かかる樹脂および樹脂組成物は、

従来の単にベース樹脂に添加した紫外線吸収剤含有の樹脂成形品からは得ることができなかつた長期間安定した耐候性を有する成形品材料として期待できるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

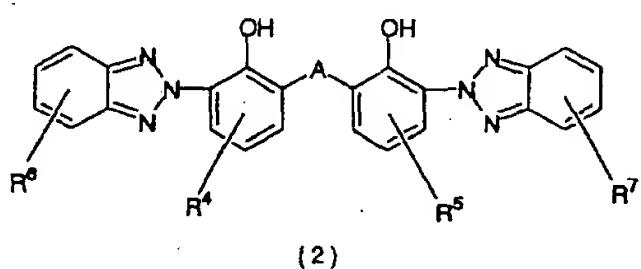
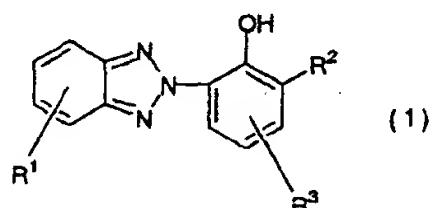
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、

(A) 一般式(1):

【化1】

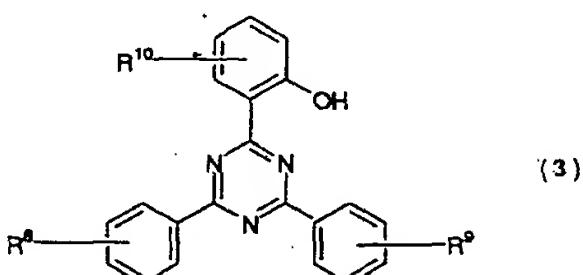


〔式中、Aは直接結合するかあるいは炭素数1～6のアルキレン基、基：-C(CH₃)₂-、基：-C(C₂H₅)(CH₃)-、基：-O-または基：-NH-、基：-S-、基：-SO₂-または基：-SO-を示す。R⁴およびR⁵は、同一または異なって水酸基または炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。R⁶およびR⁷は、同一または異なる水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C) 一般式(3)：

【化3】

〔式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²は水素原子、メチル基、炭素数4～8の第3級アルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R³は直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B) 一般式(2)：

【化2】



〔式中、R⁸およびR⁹は同一または異なって、水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R¹⁰は水酸基、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルコキシ基、または直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化したことを特徴とする耐候性ポリオレフィン樹脂。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

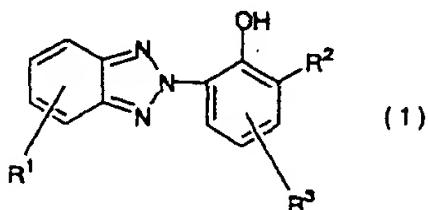
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

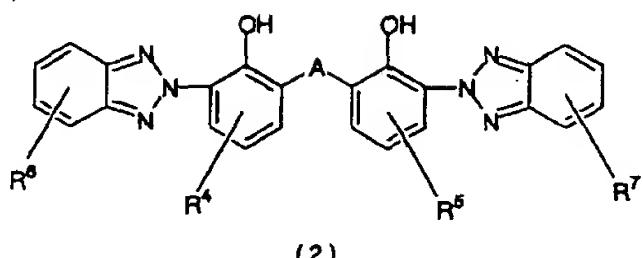
【請求項2】カルボキシル基含有変性ポリオレフィン
と、(A)一般式(1):

【化1】



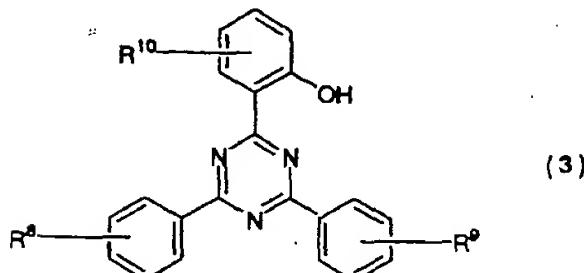
〔式中、R¹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²は水素原子、メチル基、炭素数4～8の第3級アルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R³は直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、(B)一般式(2):

【化2】



〔式中、Aは直接結合するかあるいは炭素数1～6のアルキレン基、基: -C(CH₃)₂-、基: -C(C₂H₅)(CH₃)-、基: -O-または基: -NH-、基: -S-、基: -SO₂-または基: -SO-O-を示す。R¹およびR⁵は、同一または異なって水酸基または炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。R⁶およびR⁷は、同一または異なる水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および(C)一般式(3):

【化3】



〔式中、R⁸およびR⁹は同一または異なって、水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R¹⁰は水酸基、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルコキシ基、または直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を示す。〕

す。〕で表されるトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤とを、溶融、混練することにより、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、前記紫外線吸収剤を、エステル結合を介して固定化することを特徴とする耐候性ポリオレフィン樹脂の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】請求項1記載の耐候性ポリオレフィン樹脂を、ベース樹脂に含有させたことを特徴とする耐候性樹脂組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】すなわち、本発明の耐候性ポリオレフィン樹脂は、カルボキシル基含有変性ポリオレフィンに、水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する一般式(1)で表される(A)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、一般式(2)で表される(B)ビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および一般式(3)で表される(C)トリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種である紫外線吸収剤を、エステル結合

を介して固定化したことを特徴とするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明で使用する水酸基またはヒドロキシアルキル基を有する紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線

吸収剤、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤、ジフェニルシアノアクリレート系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤などがあげられるが、特に一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、一般式(2)で表されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および一般式(2)で表されるトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 赤田 充生

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内